

Carbon-doped silicon oxide thin film to produce an insulating thin film for a semiconductor device

Patent number: DE19904311  
 Publication date: 1999-08-12  
 Inventor: SHU JEN (US); THOMAS MICHAEL E (US)  
 Applicant: NAT SEMICONDUCTOR CORP (US)  
 Classification:  
 - international: C23C16/44  
 - european:  
 Application number: DE19991004311 19990128  
 Priority number(s): US19980019900 19980206

[View INPADOC patent family](#)

#### Abstract of DE19904311

A carbon-doped silicon oxide thin film is deposited on a substrate by a HDP-CVD (high density plasma chemical vapor deposition) process. A CVD process for carbon-doped silicon oxide thin film deposition on a substrate comprises driving dissociated reaction gas components of a plasma of greater than  $10^{16}/\text{m}^3$  density along intersecting paths onto the substrate surface. An Independent claim is also included for a semiconductor chip comprising a semiconductor substrate and a  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  thin film with a dielectric constant of 2.5-3.5, especially 2.9-3.2. Preferred Features: The reaction gases are selected from (i) methane and silane; (ii) tetraethyl orthosilicate (TEOS); (iii) methyl trimethoxysilane (MTMS); and/or (iv) phenyl trimethoxysilane (PTMS).

#### Description of DE19904311

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines kohlenstoffdotierten Dünnsfilms aus Siliciumoxid auf ein Substrat nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

In Halbleiterbauteilen werden isolierende Dünnschichten aus Siliciumdioxid verwendet, um elektrische Verbindungen in ein gleiches oder zwischen verschiedenen Ebenen zu isolieren. Je dichter die Verschaltung wird, desto häufiger treten jedoch parasitäre Kopplungen auf, die die Leistung beeinträchtigen. Aus diesem Grunde sind isolierende Schichten mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten erwünscht.

Reine Siliciumdioxidfilme besitzen eine Dielektrizitätskonstante von etwa  $k=4$  und werden üblicherweise durch Oxidation von reinem Silicium unter Verwendung von  $\text{O}_2$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Gas erzeugt oder durch chemische Abscheidung aus der Gasphase, gegebenenfalls Plasma, gestützt, abgeschieden, wobei als Reaktionsgase Gasmischungen wie  $\text{SiH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SiH}_4/\text{Ar}/\text{NO}$  und/oder  $\text{SiH}_4/\text{Ar}/\text{O}_2$  als Reaktionsgase verwendet werden. Zur Zwischenverbindungsdielktrika verwendet man vorwiegend die chemische Abscheidung aus der Gasphase.

Um die Dielektrizitätskonstante herabzusetzen, ist es bekannt, Fluor in die Siliciumdioxidmatrix einzubauen, so dass sich eine  $\text{F}_x\text{SiO}_y$ -Matrix ergibt. Hierbei wird im Rahmen der chemischen Abscheidung aus der Gasphase  $\text{SiF}_4$  als Reaktionsgas zusammen mit Silan und Sauerstoff in Mischung verwendet. Hierdurch kann die Dielektrizitätskonstante bis auf etwa  $k=3,5$  gesenkt werden. Niedrigere Werte sind aufgrund der Stabilität des Dünnsfilms und aufgrund von Feuchtigkeitsabsorptionsproblemen nicht erreichbar.

Es ist auch bekannt, ein Schleuderbeschichten zu verwenden, um kohlenstoffhaltiges  $\text{SiO}_2$  mit einer Dielektrizitätskonstante von etwa  $k=3,0$  zu erhalten. Obwohl derartige Dünnschichten für sehr viele Anwendungen einschliesslich für Zwischenverbindungsdielktrika geeignet sind, beinhaltet dieses Verfahren zahlreiche Herstellungsnachteile. So erfordert die Verwendung von Flüssigkeiten und es werden zu entsorgende Abfallmaterialien erzeugt. Häufig werden Filme mit hoher  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen erzeugt. Ausserdem sind derartige Dünnschichten häufig temperaturinstabil, von geringer Zugfestigkeit und mit Feuchtigkeitsabsorptions/-desorptionsproblemen behaftet. Abgesehen davon, wird von vielen Herstellern die chemische Abscheidung aus der Gasphase bevorzugt.

So ist es bekannt, organisch dotierte Siliciumoxidschichten durch chemische Abscheidung aus der Gasphase zu erzeugen, wobei als Vorläufersubstanzen Methylsilan ( $\text{CH}_3\text{-SiH}_3$ ) oder Phenylsilan ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SiH}_3$ ) als ein Substitut für den Silanvorläufer zu

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

verwenden. Die Methyl- bzw. Phenylgruppe wird nur partiell dissoziiert, wo einige der Methyl- bzw. Phenylbestandteile an ein Siliciumatom in der Siliciumoxidschicht gebunden bleiben. Hierdurch lässt sich eine Dielektrizitätskonstante von etwa  $k = 3$  erreichen. Es ist auch bekannt,  $\text{CH}_3\text{-SiH}_3$  zusammen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu verwenden. Derartige organisch dotierte Siliciumoxidfilme, die durch chemische Abscheidung aus der Gasphase erzeugt werden, besitzen häufig geringe Adhäsion sowie Feuchtigkeitsabsorptions- und Temperaturstabilitätsprobleme.

Auch ist es bekannt, Dünnschichten aus organischen Polymeren, beispielsweise Polyimiden, Polyethylethern usw. zu verwenden, die eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante von  $k = 2,5$  aufweisen. Diese Substanzen sind jedoch problematisch bezüglich ihrer Integration.

Bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase (PE-CVD) werden die Reaktionsgase als Ergebnis von Kollisionen mit Elektronen und anderen Molekülen und Radikalen in dem Plasma partiell dissoziiert. Trotzdem bleiben viele Kohlenstoffatome an Sauerstoff, Silicium, Wasserstoff und anderen Kohlenstoffatomen während des Abscheidungsprozesses gebunden. Unerwünschterweise verbleiben viele der Kohlenstoffatome an diesen Bestandteilen auch nach Adsorption an der Substrat- und Inkorporierung in die Siliciumdioxidfilme gebunden. Diese Kohlenstoffatome sind nicht in der  $\text{SiO}_2$ -Matrix fein verteilt und isoliert, so dass die Dünnschichtqualität nicht optimal ist. Bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung werden eine Reihe von Reaktionsgasen einschliesslich Tetraäthylorthosilicat (TEOS oder  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), Methyltrimethoxysilan (MTMOS oder  $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) und Phenyltrimethoxysilan (PTMOS oder  $\text{SiC}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) verwendet. Oxidabscheidung, die hochverdünntes TEOS/ $\text{O}_2$  verwendet und Vorläufer wie  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n(\text{OH})_{4-n}$  und  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_n\text{O}_{4-n}$ ,  $n = 0-3$  besitzt, wurde guten Abscheidungsergebnissen erzeugt, da hierbei gute Haftungseigenschaften erhalten werden. Im Zusammenhang mit PTMOS ergeben sich ähnliche Resultate. Jedoch führt das Vorhandensein des Kohlenstoffs zu unerwünschten Hydrocarbonfragmenten in der resultierenden Oxidschicht und zu schlechten Zugfestigkeitseigenschaften des Dünnschichtfilms. Das bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung verwendete Plasma besitzt eine relativ niedrige Dichte und führt zu C-H-Bindungen, wie sich aus Fig. 1 und 2 ergibt, die Infrarotspektren für einen  $\text{SiOxCy}$ -Dünnschichtfilm ergeben, der durch chemische Abscheidung aus der Gasphase bzw. durch Schleuderbeschichtung erzeugt wurde. Beide Spektren zeigen signifikante Spitzen bei  $781\text{ cm}^{-1}$  und  $1027\text{ cm}^{-1}$ . Die Höhe dieser Spitzen zeigt ausserdem, dass die Kohlenstoffatome in der  $\text{SiO}_2$ -Matrix nicht, wie gewünscht, isoliert sondern an Wasserstoffatome gebunden sind, die nicht während der Abscheidung dissoziiert wurden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 zu schaffen, das es ermöglicht, eine Dünnschicht mit einer niedrigeren Dielektrizitätskonstanten zu erzeugen.

Diese Aufgabe wird entsprechend dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 gelöst.

Hierdurch lassen sich Dielektrizitätskonstanten im Bereich von  $k = 2,5$  bis  $3,5$  und insbesondere im Bereich von  $k = 2,9$  bis  $3,1$  erreichen. In dem  $\text{SiOxCy}$ -Dünnschichtfilm wird ferner die Anzahl von H<->- und OH<->-Radikalen, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, verringert, wodurch sich bessere Dünnschichteigenschaften in bezug auf Zugfestigkeit und thermische Stabilität ergeben. Es wird eine minimale Anzahl von "baumelnden" Bindungen erzielt. Die Kohlenstoffatome sind in der amorphen Siliciumoxidmatrix fein verteilt und führen so zu der sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind der nachfolgenden Beschreibung und den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung wird nachstehend im Zusammenhang mit den beigelegten Abbildungen näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Infrarotspektrum eines  $\text{SiOxCy}$ -Dünnschichtfilms, der durch chemische Abscheidung aus der Gasphase erzeugt worden ist.

Fig. 2 zeigt ein Infrarotspektrum eines  $\text{SiOxCy}$ -Dünnschichtfilms, der durch Schleuderbeschichtung hergestellt wurde.

Fig. 3 zeigt schematisch eine Einrichtung zur Herstellung eines Dünnschichtfilms unter Verwendung eines hochdichten Plasmas.

Die in Fig. 3 dargestellte Einrichtung zur chemischen Abscheidung aus der Gasphase unter Verwendung eines hochdichten Plasmas (HDP-CVD, High Density Plasma-Chemical Vapor Deposition) umfasst eine zentrale Kammer 2, in der Halbleiter- oder Isolatorsubstrate 4 auf einem Boot 6 sitzen, das die Substrate 4 nicht beeinträchtigt oder irgendwelche Verunreinigungen die Substrate 4 einführt. Das Boot 6 besteht vorzugsweise aus Graphit oder Quarz. Die zentrale Kammer 2 besteht aus einem Material, das Drücken geringer als 1 mTorr oder weniger widerstehen kann, bei derartigen Drücken minimal ausgast und zu keinen Verunreinigungen Anlass gibt, die in das Innere der Kammer 2 oder in die Substrate 4 oder einen darauf befindlichen Dünnschichtfilm eindringen. Die Kammer 2 besteht vorzugsweise aus einem Keramikmaterial, jedoch kann auch ein Metall wie rostfreier Stahl oder Aluminium verwendet werden. Die zentrale Kammer 2 arbeitet bei einem Betriebsdruck, der sehr viel niedriger als bei üblichen Kammern für chemische Abscheidung aus der Gasphase oder plasmagestützte chemische Abscheidung aus der Gasphase ist. Der Druck innerhalb der Kammer 2 beträgt vorzugsweise etwa 5 mTorr, während bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase typischerweise ein Druck von etwa 2 Torr verwendet wird. Die

**THIS PAGE BLANK (USPTO,**

Plasmadichte innerhalb der Kammer 2 ist viel höher als bei der normalen chemischen Abscheidung aus der Gasphase, selbst wenn sie plasmagestützt ist, und liegt vorzugsweise über  $10^{16}$  Ionen/m<sup>3</sup>, vorzugsweise im Bereich von  $10^{16}$  bis  $10^{22}$  und insbesondere im Bereich von  $10^{17}$  bis  $10^{19}$  Ionen/m<sup>3</sup>. Die Plasmadichte könnte aber auch noch höher sein. Im Vergleich hierzu liegt beim typischen Betriebsdruck einer Kammer zur plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase die Plasmadichte im Bereich von  $10^{14}$  bis  $10^{16}$  Ionen/m<sup>3</sup>.

Elektromagnetische Energie wird über die Erzeugung eines vorzugsweise linearen oder nahezu linearen elektrischen Feldes  $E$  und eines Magnetfeldes  $B$  eingebracht. Das elektromagnetische Feld reicht aus, um die Dissoziation eines Reaktionspartners und Oxidationsgasen innerhalb der Kammer 2 beträchtlich zu erhöhen. Das angelegte elektromagnetische Feld bewirkt die erhöhte Dissoziation, indem es ein hochenergetisches Plasma innerhalb der Kammer 2 erzeugt. Eine hohe Dissoziationsenergie, die durch das elektromagnetische Feld bewirkt wird, und sich schnell bewegende Elektronen und Ionen innerhalb der Kammer 2 auch die Dichte des Plasmas selbst resultieren in vermehrten Kollisionen, die Moleküle, Ionen, Elemente und/oder Radikale erzeugen, die Bestandteile des Reaktionsgases, das anfänglich in die Kammer 2 eingeführt wurde, sind.

Durch die hohe Ionendichte des Plasmas innerhalb der Kammer 2 und das elektromagnetische Feld wird eine sehr hohe Anzahl von erfolgreichen Dissoziationsreaktionen zwischen den Ionen und Molekülen erzielt. Obwohl die mittlere freie Weglänge durch den Druck bestimmt wird, wird die Ausbeute an Dissoziationsreaktionen, die durch die Verwendung eines Magnetfeldes typischerweise geliefert wird, durch die grössere Weglänge der Ionen bewirkt, bevor sie an der Elektrode eingefangen werden. Dementsprechend bewirkt die hohe Ionendichte des Plasmas zusammen mit dem Magnetfeld das Auftreten einer grösseren Gesamtzahl von Kollisionen zwischen Reaktionsteilnehmern, Bestandteilen und Ionen innerhalb des Plasmas. Der Dissoziationsgrad der Reaktionsteilnehmer und Bestandteile in dem Plasma wird hierdurch erhöht, da jedes Ion mehr Kollisionen längs seiner Weglänge erleidet, bevor es an dem Substrat 4 adsorbiert wird.

Die Gesamtzahl von Kollisionen wird bei der dargestellten Einrichtung insbesondere dadurch erhöht, weil das angelegte Magnetfeld bewirkt, dass Reaktionsteilnehmer und Bestandteile sich in kreisförmiger, spiralförmiger oder schraubenförmiger Weise bewegen. Diese spiralförmige Bewegung vergrössert die Weglängen, wodurch die Gesamtzahl von Kollisionen erhöht und Dissoziationsgrad innerhalb der Kammer 2 beträchtlich gesteigert wird.

Das Magnetfeld wird vorzugsweise durch eine stromführende Spule erzeugt, die sich linear und homogen längs der Länge der Kammer 2 erstreckt. Geladene Elektronen, Ionen und Radikale werden infolge des elektromagnetischen Feldes spiralförmig geführt. Diese sich schnell bewegenden geladenen Teilchen kollidieren mit den Reaktionsteilnehmern und brechen diese auf, wobei Oxidationsgase, wenn sie in die Kammer 2 eingeführt werden, einfachere Ionen und Radikale erzeugen. Unter optimalen Bedingungen geht die Dissoziation in der Kammer 2 so weit, dass ein grosser Anteil von Teilchen, nachdem sie den Plasmabedingungen über ihre Weglängen unterworfen wurden, elementare und Elektronenbestandteile des Reaktionsmittels sind.

Die Substrate 4 sind vorzugsweise Siliciumwafer, können jedoch auch aus irgendeinem anderen Halbleiter- oder Isolatormaterial bestehen. Die Siliciumwafer können undotiert oder dotiert vom p- oder n-Typ sein und unterschiedliche Konzentrationen von Dotiermittel aufweisen. Die Wafer können poliert oder unpoliert sein. Die Wafer können aus unbehandeltem, dotiertem oder undotiertem Material bestehen oder teilweise behandelt sein.

Man kann ein oder mehrere Reaktionsgase in die Kammer 2 über eine oder mehrere Einlassöffnungen 8 einführen. Das Einführen jedes Reaktionsgases wird durch ein Gasdurchflussventil 10 getrennt gesteuert, so dass spezifische Mischungen von Reaktionsgasen in die Kammer 2 eingeführt werden können, um die Aufbringbedingungen zu maximieren. Die Kammer 2 ist ebenfalls ventilgesteuert, so dass die geeignete Gasmischung in der Kammer 2 erreicht wird.

Einige bevorzugte Reaktionsgase, die verwendet werden können, sind Methan (CH<sub>4</sub>) und Silan (SiH<sub>4</sub>), Tetraethylorthosilica (TEOS oder Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), Methyltrimethoxysilan (MTMS oder SiCH<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) und Phenyltrimethoxysilan (PTMS oder SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>). Gemeinsam ist diesen, dass sie sämtlich Kohlenstoff und Silicium enthalten. Andere Reaktionsgase können verwendet werden, die entweder sowohl Kohlenstoff und Silicium oder eines dieser Elemente oder keines hiervon enthalten, wobei jedoch bevorzugt ist, dass sie entweder ein Reaktionsgas oder eine Kombination von Reaktionsgasen Kohlenstoff und Silicium enthalten. Wenn die Reaktionsgase keinen Sauerstoff enthalten, wie es im Falle der Kombination von Methan und Silan ist, wird vorzugsweise ein Oxidationsgas getrennt in die Kammer 2 zusammen mit den Reaktionsgasen eingeführt. Bevorzugte Oxidationsgase umfassen O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nach Dissoziation der Reaktionsgase in dem Plasma wird Kohlenstoff in die amorphe Siliciummatrix eingeführt und Sauerstoff gelangt an die Substratoberfläche. Zusammen mit den gerade genannten Reaktionsgasen wird ein Oxidationsmittel und ein Verdünnungsgas vorzugsweise in die Kammer 2 eingeführt.

Nichtreagierende Gase können ebenfalls in die Kammer 2 eingeführt werden und als Initiatoren dienen, um die Ionisierung und Dissoziation innerhalb des Plasmas für die Reaktionsgase zu erleichtern und zu fördern. Vorzugsweise werden nur Inertgase wie Argon verwendet, da im Gegensatz zur chemischen Abscheidung aus der Gasphase, plasmagestützt oder nicht, zweiatomige Verdünnungsgase wie H<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> ohne weiteres in der Kammer 2 dissoziieren können und sich dann mit Kohlenstoffatomen

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

oder anderen Bestandteilen innerhalb des gebildeten Dünnschichtfilms auf dem Substrat 4 verbinden, da in der Kammer 2 aufgrund hochdichten Plasmas der Dissoziationsgrad entsprechend erhöht ist.

Wenn die Reaktionsgase innerhalb der Kammer 2 dem magnetischen und/oder elektrischen Feld als auch dem konstanten Bombardement von Elektronen sowie Ionen und Radikalen ausgesetzt werden, werden die Kammer 2 und das Substrat 4 aufgrund der Absorption von heißen Bestandteilen aus dem Plasma sehr heiß. Temperaturen von 400 DEG C oder darüber können in der Kammer 2 und dem Substrat 4 auftreten. Aufgrund dessen ist es häufig notwendig, das Substrat 4 weiter zu erhitzen, um die Oberflächenreaktivität zu erhöhen. Das Substrat 4 kann dadurch erhitzt werden, dass es innerhalb eines Ofens 12 mit einer Ofensteuerung 13 angeordnet oder mit Elektronen oder Photonen bombardiert wird.

Entsprechend einer vorgegebenen Zusammensetzung werden Reaktionsgase, Oxidationsgase und Verdünnungsgase in die Kammer 2 eingeführt, in der ein hochdichtes Plasma unter Verwendung von elektromagnetischen Feldern erzeugt wird, wobei die dissoziierten Bestandteile der Reaktionsgase auf die Oberfläche der Substrate 4 kreisend getrieben werden. Die Rate, mit der gasförmigen Reaktionsteilnehmer und ihre dissoziierten Bestandteile an der Substratoberfläche ankommen, hängt von den Massentransporteigenschaften des Plasmas ab und ist nur schwach temperaturabhängig. Die chemische Abscheidung unter Verwendung eines hochdichten Plasmas liefert attraktive Gasphasenkonzentrationen und folglich entsprechende Dünnschichtfilme.

Die dissoziierten Bestandteile der Reaktionsgase werden kreisend bewegt, um sich dem Substrat 4 zu nähern. Die Bestandteile befinden sich am Substrat, wenn eine Adsorption ohne weiteres stattfinden kann. Bevor eine Adsorption stattfindet, nehmen Bestandteile eine benachbarte Position zum Substrat ein, die nahe genug zum Substrat ist, so dass eine Dipol-Dipol- oder Ionenwechselwirkung zwischen den Bestandteilen und den Atomen an der Substratoberfläche mit hinreichender Wahrscheinlichkeit stattfinden kann, so dass die Bestandteile an der Oberfläche gebunden werden. Hierbei kann gegebenenfalls eine Kollision zwischen den Bestandteilen und der Substratoberfläche stattfinden.

An der Grenze zwischen Plasma und Substrat tritt eine Adsorption von gasförmigen Bestandteilen des Reaktionsgases und des Oxidationsgases, wenn dieses in die Kammer 2 eingeführt wird, auf Adsorption findet allgemein statt, wenn ein Atom oder Molekül auf eine Oberfläche auftritt und genügend Energie an die Bestandteile der Oberfläche verliert, um gebunden zu werden. Chemische Adsorption findet statt, wenn Elektronen ausgetauscht werden und ionische Kräfte das Atom oder Molekül halten.

Einmal adsorbiert, migrieren die Atome und Ionen längs der Oberfläche und reagieren, um einen Dünnschichtfilm auf der Substratoberfläche zu bilden. Bei chemischer Abscheidung aus hochdichtem Plasma wird aufgrund des hohen Dissoziationsgrades ein hoher Grad an Elementenadsorption erwartet. Auf diese Weise werden weniger der kohlenstoffbindenden Stellen durch unerwünschte Radikale wie H und OH besetzt, da die Kohlenstoffatome sehr frei von den gebundenen Radikalen bei der Adsorption an der Oberfläche sind. Der gewünschte Effekt der Reduktion der Anzahl von "baumelnden" Bindungen innerhalb des Films ist ebenfalls ein Resultat der Verwendung eines hochdichten Plasmas. Die Kohlenstoffatome besetzen dann eine Position in der glasartigen Matrix, die sonst durch Silikonatome im rein amorphen SiO<sub>2</sub> besetzt wären. Das heißt, das Kohlenstoffatom besetzt vorzugsweise eine Stelle, die an jeder ihrer vier Bindungsstellen ein Sauerstoffatom angebunden hat. Nach den Adsorptions- und Reaktionsvorgängen werden die gasförmigen Nebenprodukte der Oberflächenreaktionen desorbiert und aus der Kammer 2 entfernt.

Aufgrund des verwendeten hochdichten Plasmas werden Kohlenstoff- und Siliciumatome von Radikalen befreit, wodurch eine erhöhte thermische Stabilität des sich ergebenden dielektrischen Dünnschichtfilms erreicht wird. Ausserdem können die freien Silicium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome an der Substratoberfläche adsorbiert werden und frei von daran befindlichen Radikalen reagieren, so dass sich eine geringere Anzahl von Stellen mit C-H-Bindungen, ein insgesamt geringerer Wasserstoffgehalt und ein geringerer Silanolgehalt in dem resultierenden dielektrischen Dünnschichtfilm ergibt.

Die Verwendung von Methan/Silan, TEOS, PTMS und/oder MTMS als Reaktionsgase ist bevorzugt, da sie jeweils Kohlenstoff enthalten. Die Kohlenstoffatome dissoziieren von anderen Molekülbestandteilen des Reaktionsgases innerhalb der Kammer. Die Kohlenstoffatome werden dann wichtige Bestandteile des oxidischen Dünnschichtfilms. Die Anwesenheit der Kohlenstoffatome im resultierenden Dünnschichtfilm verringert die Dielektrizitätskonstante des Dünnschichtfilms auf etwa  $k = 2,9$  bis  $k = 3,2$ . Die Kohlenstoffatome greifen das Substrat oder die Bestandteile des Dünnschichtfilms nicht an und wirken auch nicht korrodierend, unabhängig davon, ob sie mit Wasserstoff kombiniert sind oder nicht.

Kohlenstoffdotierte Siliciumdioxidfilme sind vorteilhaft gegenüber SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-Filme, die ebenfalls mit chemischer Abscheidung aus einem hochdichten Plasma hergestellt wurden, und besitzen niedrigere Dielektrizitätskonstanten als typische SiO<sub>2</sub>-Filme. Fluoridatome können die Verbindungsmaterialien bei einer nachfolgenden Behandlung bei erhöhter Temperatur angreifen.

Claims of DE19904311.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



1. Verfahren zum Aufbringen eines kohlenstoffdotierten Dünnsfilms aus Siliciumoxid auf ein Substrat, wobei ein oder mehrere Reaktionsgase, enthaltend Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff, in eine das Substrat enthaltende Kammer eingeführt und eine chemische Abscheidung aus der Gasphase vorgenommen wird, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kammer ein Plasma eine Dichte über  $10^{16}$  Ionen/m<sup>3</sup> enthaltend eine Vielzahl von dissoziierten Bestandteilen der Reaktionsgase erzeugt wird und die Bestandteile auf die Substratoberfläche kreisend getrieben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Reaktionsgase ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (1) Methan und Silan,
  - (2) Tetraethylorthosilikat (TEOS),
  - (3) Methyltrimethoxysilan (MTMS), und
  - (4) Phenyltrimethoxysilan (PTMS)
- verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu den Reaktionsgasen Inertgas in die Kammer eingeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Substratoberfläche Energie zum Erleichtern von chemischen Reaktionen von an der Substratoberfläche adsorbierten Bestandteilen zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mittels einer Heizquelle erhitzt wird, während die Reaktionsbestandteile benachbart zum Substrat zirkulieren.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Energie durch Bombardieren der Substratoberfläche mit energetischen Teilchen zugeführt wird, während die Bestandteile benachbart zum Substrat zirkulieren.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmige Nebenprodukte aus der Kammer desorbiert werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammer bei einem Druck geringer als 100 mTorr gehalten wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammer bei einem Druck geringer als 25 mTorr gehalten wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine Plasmadichte im Bereich von  $10^{16}$  bis  $10^{22}$  Ionen/m<sup>3</sup> eingestellt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Oxidationsgas zu den Reaktionsgasen in die Kammer eingeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsgas O<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verwendet wird.

13. Halbleiterbaustein mit einem Halbleitersubstrat und wenigstens einem SiO<sub>x</sub>Cy-Dünnsfilm, dadurch gekennzeichnet, dass Dünnsfilm eine Dielektrizitätskonstante zwischen 2,5 und 3,5 und insbesondere zwischen 2,9 und 3,2 aufweist.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 199 04 311 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 16/44**

⑦① Aktenzeichen: 199 04 311.6  
⑦② Anmeldetag: 28. 1. 99  
⑦③ Offenlegungstag: 12. 8. 99

DE 199 04 311 A 1

③⑩ Unionspriorität:

019900 06. 02. 98 US

⑦① Anmelder:

National Semiconductor Corp., Santa Clara, Calif.,  
US

⑦④ Vertreter:

Sparing . Röhl . Henseler, 40237 Düsseldorf

⑦② Erfinder:

Shu, Jen, Saratoga, Calif., US; Thomas, Michael E.,  
Milpitas, Calif., US

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Aufbringen eines kohlenstoffdotierten Dünnsfilms aus Siliciumoxid auf ein Substrat

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines kohlenstoffdotierten Dünnsfilms aus Siliciumoxid auf ein Substrat, wobei ein oder mehrere Reaktionsgase, enthaltend Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff, in eine das Substrat enthaltende Kammer eingeführt und eine chemische Abscheidung aus der Gasphase vorgenommen wird, wobei in der Kammer ein Plasma einer Dichte über  $10^{16}$  Ionen/m<sup>3</sup>, enthaltend eine Vielzahl von dissoziierten Bestandteilen der Reaktionsgase, erzeugt wird und die Bestandteile auf die Substratoberfläche kreisend getrieben werden.

DE 199 04 311 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines kohlenstoffdotierten Dünnsfilms aus Siliciumoxid auf ein Substrat nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

In Halbleiterbauteilen werden isolierende Dünnschichten aus Siliciumdioxid verwendet, um elektrische Verbindungen in einer gleichen oder zwischen verschiedenen Ebenen zu isolieren. Je dichter die Verschaltung wird, desto häufiger treten jedoch parasitäre Kopplungen auf, die die Leistung beeinträchtigen. Aus diesem Grunde sind isolierende Schichten mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten erwünscht.

Reine Siliciumdioxidfilme besitzen eine Dielektrizitätskonstante von etwa  $k=4$  und werden üblicherweise durch Oxidation von reinem Silicium unter Verwendung von  $O_2$ - oder  $H_2O$ -Gas erzeugt oder durch chemische Abscheidung aus der Gasphase, gegebenenfalls Plasma, gestützt, abgeschieden, wobei als Reaktionsgase Gasmischungen wie  $SiH_4/Ar/N_2O$ ,  $SiH_4/Ar/NO$  und/oder  $SiH_4/Ar/O_2$  als Reaktionsgase verwendet werden. Zur Zwischenverbindungs-dielektrika verwendet man vorwiegend die chemische Abscheidung aus der Gasphase.

Um die Dielektrizitätskonstante herabzusetzen, ist es bekannt, Fluor in die Siliciumdioxidmatrix einzubauen, so daß sich eine  $F_xSiO_y$ -Matrix ergibt. Hierbei wird im Rahmen der chemischen Abscheidung aus der Gasphase  $SiF_4$  als Reaktionsgas zusammen mit Silan und Sauerstoff in Mischung verwendet. Hierdurch kann die Dielektrizitätskonstante bis auf etwa  $k=3,5$  gesenkt werden. Niedrigere Werte sind aufgrund der Stabilität des Dünnsfilms und aufgrund von Feuchtigkeitsabsorptionsproblemen nicht erreichbar.

Es ist auch bekannt, ein Schleuderbeschichten zu verwenden, um kohlenstoffhaltiges  $SiO_2$  mit einer Dielektrizitätskonstante von etwa  $k=3,0$  zu erhalten. Obwohl derartige Dünnschichten für sehr viele Anwendungen einschließlich für Zwischenverbindungs-dielektrika geeignet sind, beinhaltet dieses Verfahren zahlreiche Herstellungsnachteile. So erfordert dies die Verwendung von Flüssigkeiten und es werden zu entsorgende Abfallmaterialien erzeugt. Häufig werden Filme mit hohen  $OH^-$ -Konzentrationen erzeugt. Außerdem sind derartige Dünnschichten häufig temperaturinstabil, von geringer Zugfestigkeit und mit Feuchtigkeitsabsorptions-/desorptionsproblemen behaftet. Abgesehen davon, wird von vielen Herstellern die chemische Abscheidung aus der Gasphase bevorzugt.

So ist es bekannt, organisch dotierte Siliciumoxidschichten durch chemische Abscheidung aus der Gasphase zu erzeugen, wobei als Vorläufersubstanzen Methylsilan ( $CH_3SiH_3$ ) oder Phenylsilan ( $C_6H_5SiH_3$ ) als ein Substitut für den Silanvorläufer zu verwenden. Die Methyl- bzw. Phenylgruppe wird nur partiell dissoziiert, wo einige der Methyl- bzw. Phenylbestandteile an dem Siliciumatom in der Siliciumoxidschicht gebunden bleiben. Hierdurch läßt sich eine Dielektrizitätskonstante von etwa  $k=3$  erreichen. Es ist auch bekannt,  $CH_3SiH_3$  zusammen mit  $H_2O_2$  zu verwenden. Derartige organisch dotierte Siliciumoxidfilme, die durch chemische Abscheidung aus der Gasphase erzeugt werden, besitzen häufig geringe Adhäsion sowie Feuchtigkeitsabsorptions- und Temperaturstabilitätsprobleme.

Auch ist es bekannt, Dünnschichten aus organischen Polymeren, beispielsweise Polyimiden, Polyethylethern usw. zu verwenden, die eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante von  $k=2,5$  aufweisen. Diese Substanzen sind jedoch problematisch bezüglich ihrer Integration.

Bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase (PE-CVD) werden die Reaktionsgase als Ergebnis von Kollisionen mit Elektronen und anderen Mole-

külen und Radikalen in dem Plasma partiell dissoziiert. Trotzdem bleiben viele Kohlenstoffatome an Sauerstoff, Silicium, Wasserstoff und anderen Kohlenstoffatomen während des Abscheidungs Vorgangs gebunden. Unerwünschterweise verbleiben viele der Kohlenstoffatome an diesen Bestandteilen auch nach Adsorption an dem Substrat und Inkorporierung in die Siliciumdioxidfilme gebunden. Diese Kohlenstoffatome sind nicht in der  $SiO_2$ -Matrix fein verteilt und isoliert, so daß die Dünnschichtqualität nicht optimal ist. Bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung werden eine Reihe von Reaktionsgasen einschließlich Tetraethylorthosilicat (TEOS oder  $Si(OC_2H_5)_4$ ), Methyltrimethoxysilan (MTMS oder  $SiCH_3(OC_2H_5)_3$ ) und Phenyltrimethoxysilan (PTMS oder  $SiC_6H_5(OC_2H_5)_3$ ) verwendet. Oxidabscheidung, die hochverdünntes TEOS/ $O_2$  verwendet und Vorläufer wie  $Si(OC_2H_5)_n(OH)_{4-n}$  und  $Si(OC_2H_5)_nO_{4-n}$ ,  $n=0-3$  besitzt, wurde mit guten Abscheidungsergebnissen erzeugt, da hierbei gute Haftungseigenschaften erhalten werden. Im Zusammenhang mit PTMS ergeben sich ähnliche Resultate. Jedoch führt das Vorhandensein des Kohlenstoffs zu unerwünschten Hydrocarbonfragmenten in der resultierenden Oxidschicht und zu schlechten Zugfestigkeitseigenschaften des Dünnschichtfilms. Das bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung verwendete Plasma besitzt eine relativ niedrige Dichte und führt zu C-H-Bindungen, wie sich aus Fig. 1 und 2 ergibt, die Infrarotspektren für einen  $SiO_xC_y$ -Dünnschicht ergeben, der durch chemische Abscheidung aus der Gasphase bzw. durch Schleuderbeschichtung erzeugt wurde. Beide Spektren zeigen signifikante Spitzen bei  $781\text{ cm}^{-1}$  und  $1027\text{ cm}^{-1}$ . Die Höhe dieser Spitzen zeigt außerdem, daß die Kohlenstoffatome in der  $SiO_2$ -Matrix nicht, wie gewünscht, isoliert sind, sondern an Wasserstoffatome gebunden sind, die nicht während der Abscheidung dissoziiert wurden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 zu schaffen, das es ermöglicht, eine Dünnschicht mit einer niedrigeren Dielektrizitätskonstanten zu erzeugen.

Diese Aufgabe wird entsprechend dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 gelöst.

Hierdurch lassen sich Dielektrizitätskonstanten im Bereich von  $k=2,5$  bis  $3,5$  und insbesondere im Bereich von  $k=2,9$  bis  $3,2$  erreichen. In dem  $SiO_xC_y$ -Dünnschicht wird ferner die Anzahl von H- und OH-Radikalen, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, verringert, wodurch sich bessere Dünnschichteigenschaften in bezug auf Zugfestigkeit und thermische Stabilität ergeben. Es wird eine minimale Anzahl von "baumelnden" Bindungen erzielt. Die Kohlenstoffatome sind in der amorphen Siliciumoxidschichtmatrix fein verteilt und führen so zu der sehr niedrigen Dielektrizitätskonstanten.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind der nachfolgenden Beschreibung und den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung wird nachstehend im Zusammenhang mit den beigelegten Abbildungen näher erläutert.

Fig. 1 zeigt ein Infrarotspektrum eines  $SiO_xC_y$ -Dünnschichtfilms, der durch chemische Abscheidung aus der Gasphase erzeugt worden ist.

Fig. 2 zeigt ein Infrarotspektrum eines  $SiO_xC_y$ -Dünnschichtfilms, der durch Schleuderbeschichtung hergestellt wurde.

Fig. 3 zeigt schematisch eine Einrichtung zur Herstellung eines Dünnschichtfilms unter Verwendung eines hochdichten Plasmas.

Die in Fig. 3 dargestellte Einrichtung zur chemischen Abscheidung aus der Gasphase unter Verwendung eines hochdichten Plasmas (HDP-CVD, High Density Plasma-Chemical Vapor Deposition) umfaßt eine zentrale Kammer 2, in

der Halbleiter- oder Isolatorsubstrate 4 auf einem Boot 6 sitzen, das die Substrate 4 nicht beeinträchtigt oder irgendwelche Verunreinigungen in die Substrate 4 einführt. Das Boot 6 besteht vorzugsweise aus Graphit oder Quarz. Die zentrale Kammer 2 besteht aus einem Material, das Drücken geringer als 1 mTorr oder weniger widerstehen kann, bei derartigen Drücken minimal ausgast und zu keinen Verunreinigungen Anlaß gibt, die in das Innere der Kammer 2 oder in die Substrate 4 oder einen darauf befindlichen Dünnsfilm eindringen. Die Kammer 2 besteht vorzugsweise aus einem Keramikmaterial, jedoch kann auch ein Metall wie rostfreier Stahl oder Aluminium verwendet werden. Die zentrale Kammer 2 arbeitet bei einem Betriebsdruck, der sehr viel niedriger als bei üblichen Kammern für chemische Abscheidung aus der Gasphase oder plasmagestützte chemische Abscheidung aus der Gasphase ist. Der Druck innerhalb der Kammer 2 beträgt vorzugsweise etwa 5 mTorr, während bei der plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase typischerweise ein Druck von etwa 2 Torr verwendet wird. Die Plasmadichte innerhalb der Kammer 2 ist viel höher als bei der normalen chemischen Abscheidung aus der Gasphase, selbst wenn sie plasmagestützt ist, und liegt vorzugsweise über  $10^{16}$  Ionen/ $m^3$ , vorzugsweise im Bereich von  $10^{16}$  bis  $10^{22}$  und insbesondere im Bereich von  $10^{17}$  bis  $10^{19}$  Ionen/ $m^3$ . Die Plasmadichte könnte aber auch noch höher sein. Im Vergleich hierzu liegt beim typischen Betriebsdruck einer Kammer zur plasmagestützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase die Plasmadichte im Bereich von  $10^{14}$  bis  $10^{16}$  Ionen/ $m^3$ .

Elektromagnetische Energie wird über die Erzeugung eines vorzugsweise linearen oder nahezu linearen elektrischen Feldes oder eines Magnetfeldes B eingebracht. Das elektromagnetische Feld reicht aus, um die Dissoziation eines Reaktionspartners und von Oxidationsgasen innerhalb der Kammer 2 beträchtlich zu erhöhen. Das angelegte elektromagnetische Feld bewirkt die erhöhte Dissoziation, indem es ein hochenergetisches Plasma innerhalb der Kammer 2 erzeugt. Eine hohe Dissoziationsenergie, die durch das elektromagnetische Feld bewirkt wird, und sich schnell bewegende Elektronen und Ionen innerhalb der Kammer 2 als auch die Dichte des Plasmas selbst resultieren in vermehrten Kollisionen, die Moleküle, Ionen, Elemente und/oder Radikale erzeugen, die Bestandteile des Reaktionsgases, das anfänglich in die Kammer 2 eingeführt wurde, sind.

Durch die hohe Ionendichte des Plasmas innerhalb der Kammer 2 und das elektromagnetische Feld wird eine sehr hohe Anzahl von erfolgreichen Dissoziationsreaktionen zwischen den Ionen und Molekülen erzielt. Obwohl die mittlere freie Weglänge durch den Druck bestimmt wird, wird die Ausbeute an Dissoziationsreaktionen, die durch die Verwendung eines Magnetfeldes typischerweise geliefert wird, durch die größere Weglänge der Ionen bewirkt, bevor sie an der Elektrode eingefangen werden. Dementsprechend bewirkt die hohe Ionendichte des Plasmas zusammen mit dem Magnetfeld das Auftreten einer größeren Gesamtzahl von Kollisionen zwischen Reaktionsteilnehmern, Bestandteilen und Ionen innerhalb des Plasmas. Der Dissoziationsgrad der Reaktionsteilnehmer und Bestandteile in dem Plasma wird hierdurch erhöht, da jedes Ion mehr Kollisionen längs seiner Weglänge erleidet, bevor es an dem Substrat 4 adsorbiert wird.

Die Gesamtzahl von Kollisionen wird bei der dargestellten Einrichtung insbesondere dadurch erhöht, weil das angelegte Magnetfeld bewirkt, daß Reaktionsteilnehmer und Bestandteile sich in kreisförmiger, spiralförmiger oder schraubenförmiger Weise bewegen. Diese spiralförmige Bewegung vergrößert die Weglängen, wodurch die Gesamtzahl von Kollisionen erhöht und der Dissoziationsgrad innerhalb der

Kammer 2 beträchtlich gesteigert wird.

Das Magnetfeld wird vorzugsweise durch eine stromführende Spule erzeugt, die sich linear und homogen längs der Länge der Kammer 2 erstreckt. Geladene Elektronen, Ionen und Radikale werden infolge des elektromagnetischen Feldes spiralförmig geführt. Diese sich schnell bewegenden geladenen Teilchen kollidieren mit den Reaktionsteilnehmern und brechen diese auf, wobei Oxidationsgase, wenn sie in die Kammer 2 eingeführt werden, einfachere Ionen und Radikale erzeugen. Unter optimalen Bedingungen geht die Dissoziation in der Kammer 2 so weit, daß ein großer Anteil von Teilchen, nachdem sie den Plasmabedingungen über ihre Weglängen unterworfen wurden, elementare und Elektronenbestandteile des Reaktionsmittels sind.

Die Substrate 4 sind vorzugsweise Siliciumwafer, können jedoch auch aus irgendeinem anderen Halbleiter- oder Isolatormaterial bestehen. Die Siliciumwafer können undotiert oder dotiert vom p- oder n-Typ sein und unterschiedliche Konzentrationen von Dotiermittel aufweisen. Die Wafer können poliert oder unpoliert sein. Die Wafer können aus unbehandeltem, dotiertem oder undotiertem Material bestehen oder teilweise behandelt sein.

Man kann ein oder mehrere Reaktionsgase in die Kammer 2 über eine oder mehrere Einlaßöffnungen 8 einführen. Das Einführen jedes Reaktionsgases wird durch ein Gasdurchflußventil 10 getrennt gesteuert, so daß spezifische Mischungen von Reaktionsgasen in die Kammer 2 eingeführt werden können, um die Aufbringbedingungen zu maximieren. Die Kammer 2 ist ebenfalls ventilsteuert, so daß die geeignete Gasmischung in der Kammer 2 erreicht wird.

Einige bevorzugte Reaktionsgase, die verwendet werden können, sind Methan ( $CH_4$ ) und Silan ( $SiH_4$ ), Tetraethylorthosilicat (TEOS oder  $Si(OC_2H_5)_4$ ), Methyltrimethoxysilan (MTMS oder  $SiCH_3(OC_2H_5)_3$ ) und Phenyltrimethoxysilan (PTMS oder  $SiC_6H_5(OC_2H_5)_3$ ). Gemeinsam ist diesen, daß sie sämtlich Kohlenstoff und Silicium enthalten. Andere Reaktionsgase können verwendet werden, die entweder sowohl Kohlenstoff und Silicium oder eines dieser Elemente oder keines hiervon enthalten, wobei jedoch bevorzugt ist, daß sie entweder ein Reaktionsgas oder eine Kombination von Reaktionsgasen Kohlenstoff und Silicium enthalten. Wenn die Reaktionsgase keinen Sauerstoff enthalten, wie es im Falle der Kombination von Methan und Silan ist, wird vorzugsweise ein Oxidationsgas getrennt in die Kammer 2 zusammen mit den Reaktionsgasen eingeführt. Bevorzugte Oxidationsgase umfassen  $O_2$  und  $H_2O_2$ . Nach Dissoziation der Reaktionsgase in dem Plasma wird Kohlenstoff in die amorphe Siliciummatrix eingeführt und Sauerstoff gelangt an die Substratoberfläche. Zusammen mit den gerade genannten Reaktionsgasen wird ein Oxidationsmittel und ein Verdünnungsgas vorzugsweise in die Kammer 2 eingeführt.

Nichtreagierende Gase können ebenfalls in die Kammer 2 eingeführt werden und als Initiatoren dienen, um die Ionisierung und Dissoziation innerhalb des Plasmas für die Reaktionsgase zu erleichtern und zu fördern. Vorzugsweise werden nur Inertgase wie Argon verwendet, da im Gegensatz zur chemischen Abscheidung aus der Gasphase, plasmagestützt oder nicht, zweiatomige Verdünnungsgase wie  $H_2$  oder  $O_2$  ohne weiteres in der Kammer 2 dissoziieren können und sich dann mit Kohlenstoffatomen oder anderen Bestandteilen innerhalb des gebildeten Dünnsfilms auf dem Substrat 4 verbinden, da in der Kammer 2 aufgrund des hochdichten Plasmas der Dissoziationsgrad entsprechend erhöht ist.

Wenn die Reaktionsgase innerhalb der Kammer 2 dem magnetischen und/oder elektrischen Feld als auch dem konstanten Bombardement von Elektronen sowie Ionen und Radikalen ausgesetzt werden, werden die Kammer 2 und das Substrat 4 aufgrund der Absorption von heißen Bestandtei-

len aus dem Plasma sehr heiß. Temperaturen von 400°C oder darüber können in der Kammer 2 und dem Substrat 4 auftreten. Aufgrund dessen ist es häufig notwendig, das Substrat 4 weiter zu erhitzen, um die Oberflächenreaktivität zu erhöhen. Das Substrat 4 kann dadurch erhitzt werden, daß es innerhalb eines Ofens 12 mit einer Ofensteuerung 13 angeordnet oder mit Elektronen oder Photonen bombardiert wird.

Entsprechend einer vorgegebenen Zusammensetzung werden Reaktionsgase, Oxidationsgase und Verdünnungsgase in die Kammer 2 eingeführt, in der ein hochdichtes Plasma unter Verwendung von elektromagnetischen Feldern erzeugt wird, wobei die dissoziierten Bestandteile der Reaktionsgase auf die Oberfläche der Substrate 4 kreisend getrieben werden. Die Rate, mit der die gasförmigen Reaktionsteilnehmer und ihre dissoziierten Bestandteile an der Substratoberfläche ankommen, hängt von den Massentransporteigenschaften des Plasmas ab und ist nur schwach temperaturabhängig. Die chemische Abscheidung unter Verwendung eines hochdichten Plasmas liefert attraktive Gasphasenkonzentrationen und folglich entsprechende Dünnschichten.

Die dissoziierten Bestandteile der Reaktionsgase werden kreisend bewegt, um sich dem Substrat 4 zu nähern. Die Bestandteile befinden sich am Substrat, wenn eine Adsorption ohne weiteres stattfinden kann. Bevor eine Adsorption stattfindet, nehmen die Bestandteile eine benachbarte Position zum Substrat ein die nahe genug zum Substrat ist, so daß eine Dipol-Dipol- oder Ionenwechselwirkung zwischen den Bestandteilen und den Atomen an der Substratoberfläche mit hinreichender Wahrscheinlichkeit stattfinden kann, so daß die Bestandteile an der Oberfläche gebunden werden. Hierbei kann gegebenenfalls eine Kollision zwischen den Bestandteilen und der Substratoberfläche stattfinden.

An der Grenze zwischen Plasma und Substrat tritt eine Adsorption von gasförmigen Bestandteilen des Reaktionsgases und des Oxidationsgases, wenn dieses in die Kammer 2 eingeführt wird, auf Adsorption findet allgemein statt, wenn ein Atom oder Molekül auf eine Oberfläche auftritt und genügend Energie an die Bestandteile der Oberfläche verliert, um gebunden zu werden. Chemische Adsorption findet statt, wenn Elektronen ausgetauscht werden und ionische Kräfte das Atom oder Molekül halten.

Einmal adsorbiert, migrieren die Atome und Ionen längs der Oberfläche und reagieren, um einen Dünnschicht auf der Substratoberfläche zu bilden. Bei chemischer Abscheidung aus hochdichtem Plasma wird aufgrund des hohen Dissoziationsgrades ein hoher Grad an Elementenadsorption erwartet. Auf diese Weise werden weniger der kohlenstoffbindenden Stellen durch unerwünschte Radikale wie H und OH besetzt, da die Kohlenstoffatome sehr frei von diesen gebundenen Radikalen bei der Adsorption an der Oberfläche sind. Der gewünschte Effekt der Reduktion der Anzahl von "baumelnden" Bindungen innerhalb des Films ist ebenfalls ein Resultat der Verwendung eines hochdichten Plasmas. Die Kohlenstoffatome besetzen dann eine Position in der glasartigen Matrix, die sonst durch Silikonatome im rein amorphen SiO<sub>2</sub> besetzt wären. Das heißt, das Kohlenstoffatom besetzt vorzugsweise eine Stelle, die an jeder ihrer vier Bindungsstellen ein Sauerstoffatom angebunden hat. Nach den Adsorptions- und Reaktionsvorgängen werden die gasförmigen Nebenprodukte der Oberflächenreaktionen desorbiert und aus der Kammer 2 entfernt.

Aufgrund des verwendeten hochdichten Plasmas werden Kohlenstoff- und Siliciumatome von Radikalen befreit, wodurch eine erhöhte thermische Stabilität des sich ergebenden dielektrischen Dünnschichts erreicht wird. Außerdem können die freien Silicium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatome an der Substratoberfläche adsorbiert werden und frei von daran

befindlichen Radikalen reagieren, so daß sich eine geringere Anzahl von Stellen mit C-H-Bindungen, ein insgesamt geringerer Wasserstoffgehalt und ein geringerer Silanolgehalt in dem resultierenden dielektrischen Dünnschicht ergibt.

Die Verwendung von Methan/Silan, TEOS, PTMS und/oder MTMS als Reaktionsgase ist bevorzugt, da sie jeweils Kohlenstoff enthalten. Die Kohlenstoffatome dissoziieren von anderen Molekülbestandteilen des Reaktionsgases innerhalb der Kammer 2. Die Kohlenstoffatome werden dann wichtige Bestandteile des oxidischen Dünnschichts. Die Anwesenheit der Kohlenstoffatome in dem resultierenden Dünnschicht verringert die Dielektrizitätskonstante des Dünnschichts auf etwa  $k = 2,9$  bis  $k = 3,2$ . Die Kohlenstoffatome greifen das Substrat oder die Bestandteile des Dünnschichts nicht an und wirken auch nicht korrodierend, unabhängig davon, ob sie mit Wasserstoff kombiniert sind oder nicht.

Kohlenstoffdotierte Siliciumdioxidfilme sind vorteilhaft gegenüber SiO<sub>2</sub>-Filme, die ebenfalls mit chemischer Abscheidung aus einem hochdichten Plasma hergestellt wurden, und besitzen niedrigere Dielektrizitätskonstanten als typische SiO<sub>2</sub>-Filme. Fluoratome können die Verbindungsmaterialien bei einer nachfolgenden Behandlung bei erhöhter Temperatur angreifen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen eines kohlenstoffdotierten Dünnschichts aus Siliciumoxid auf ein Substrat, wobei ein oder mehrere Reaktionsgase, enthaltend Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff, in eine das Substrat enthaltende Kammer eingeführt und eine chemische Abscheidung aus der Gasphase vorgenommen wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Kammer ein Plasma einer Dichte über 10<sup>16</sup> Ionen/m<sup>3</sup> enthaltend eine Vielzahl von dissoziierten Bestandteilen der Reaktionsgase erzeugt wird und die Bestandteile auf die Substratoberfläche kreisend getrieben werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Reaktionsgase ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- (1) Methan und Silan,
- (2) Tetraethylorthosilikat (TEOS),
- (3) Methyltrimethoxysilan (MTMS), und
- (4) Phenyltrimethoxysilan (PTMS)

verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Reaktionsgasen Inertgas in die Kammer eingeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Substratoberfläche Energie zum Erleichtern von chemischen Reaktionen von an der Substratoberfläche adsorbierten Bestandteilen zugeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mittels einer Heizquelle erhitzt wird, während die Reaktionsbestandteile benachbart zum Substrat zirkulieren.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Energie durch Bombardieren der Substratoberfläche mit energetischen Teilchen zugeführt wird, während die Bestandteile benachbart zum Substrat zirkulieren.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß gasförmige Nebenprodukte aus der Kammer desorbiert werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer bei einem Druck geringer als 100 mTorr gehalten wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer bei einem Druck geringer als 25 mTorr gehalten wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Plasmadichte im Bereich von  $10^{16}$  bis  $10^{22}$  Ionen/ $m^3$  eingestellt wird. 5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Oxidationsgas zu den Reaktionsgasen in die Kammer eingeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsgas  $O_2$  und/oder  $H_2O_2$  verwendet wird. 10
13. Halbleiterbaustein mit einem Halbleitersubstrat und wenigstens einem  $SiO_xC_y$ -Dünnsfilm, dadurch gekennzeichnet, daß der Dünnsfilm eine Dielektrizitätskonstante zwischen 2,5 und 3,5 und insbesondere zwischen 2,9 und 3,2 aufweist. 15

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

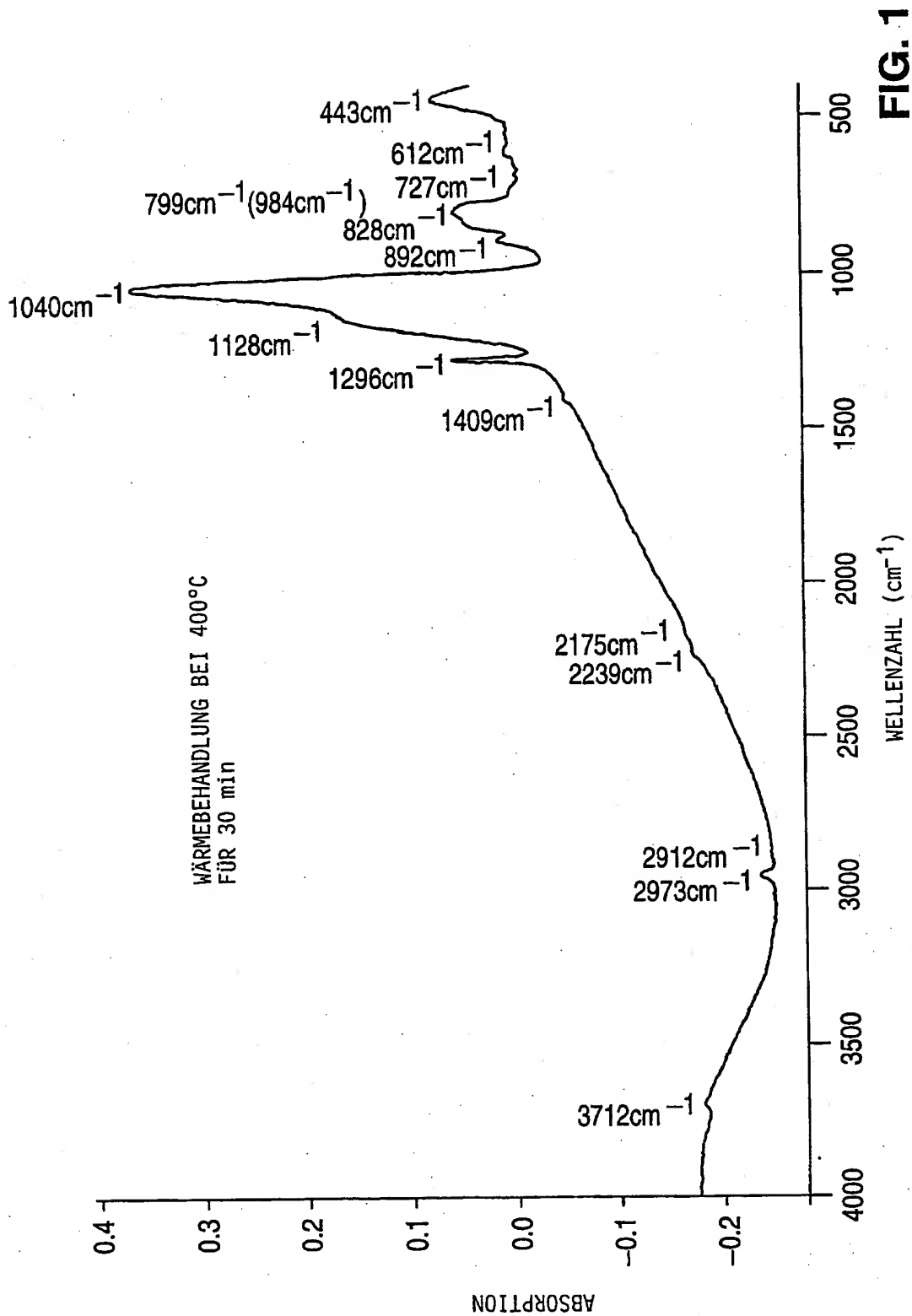
45

50

55

60

65





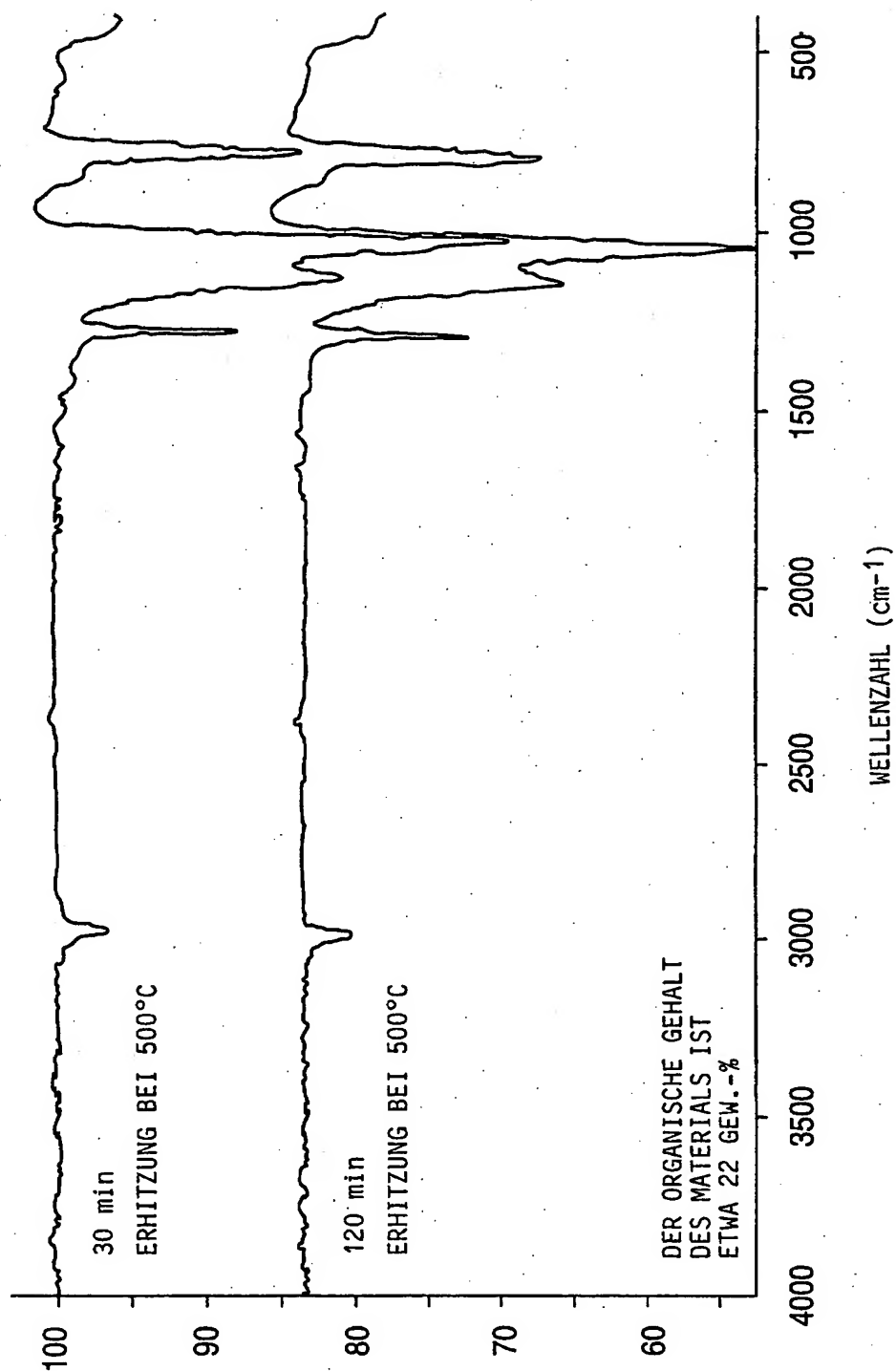


FIG. 2

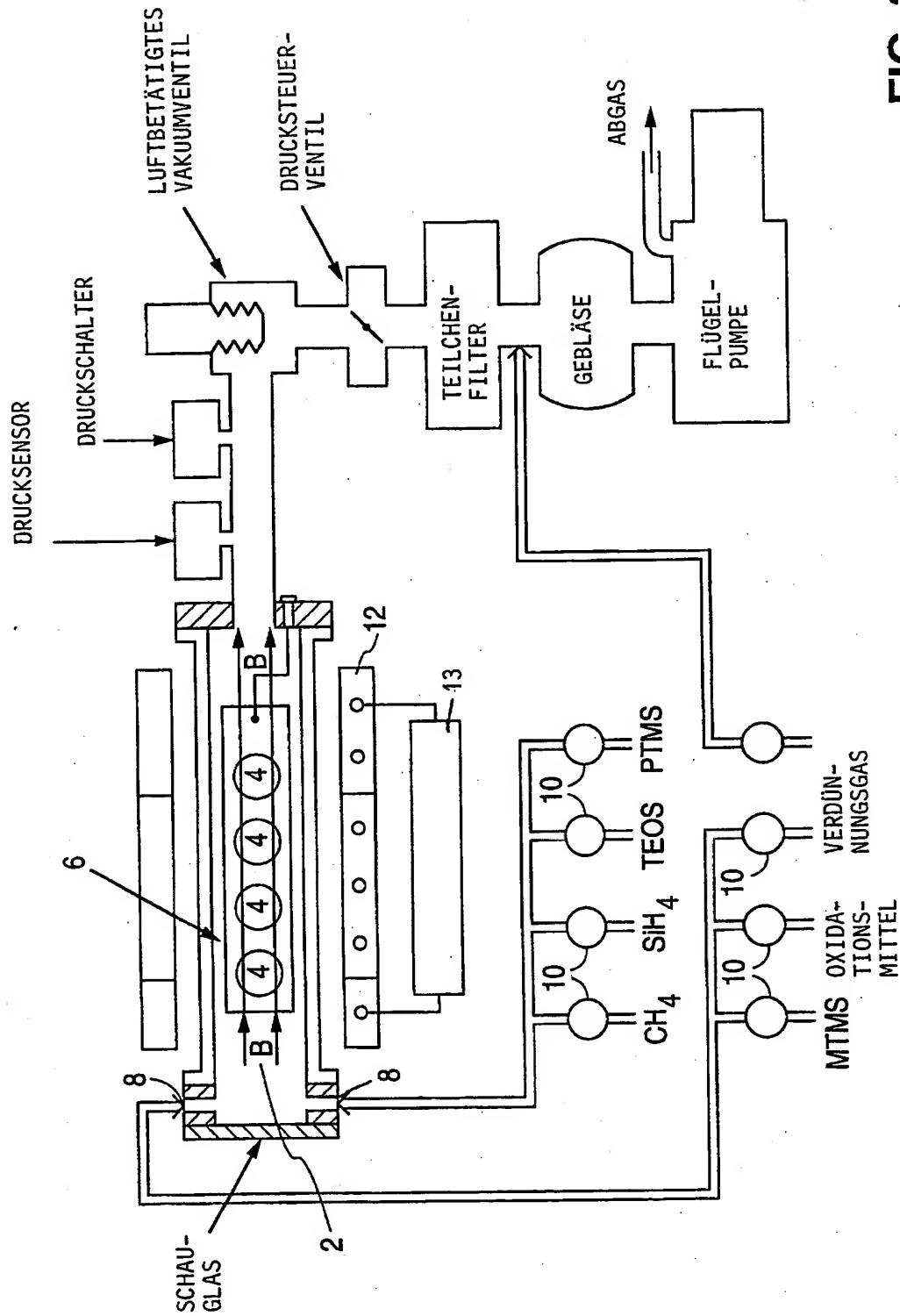


FIG. 3